

# **MASS SYNTHESIS EQUIPMENT OF CARBON NANOTUBES USING PYROLYSIS**

**Publication number:** KR20020025101 (A)

**Publication date:** 2002-04-03

**Inventor(s):** LEE TAEK SU [KR] +

**Applicant(s):** NANOTECH CO LTD [KR] +

**Classification:**

- international: C01B31/02; C01B31/00; (IPC1-7): C01B31/02

- European:

**Application number:** KR20020001392 20020110

**Priority number(s):** KR20020001392 20020110

## **Abstract of KR 20020025101 (A)**

**PURPOSE:** A mass synthesis equipment of carbon nanotubes using pyrolysis is provided to continuously produce carbon nanotubes by supplying liquid or gas phase hydrocarbon, and a vaporized liquid or solid phase transition metal precursor to a high temperature vertical furnace, and synthesize high purity multilayered or single layered nanotubes by supplying a liquid or gas phase sulfur precursor. **CONSTITUTION:** The mass synthesis equipment of carbon nanotubes using pyrolysis comprises a reaction tube(110), heating units(120,121), a liquid and gas hydrocarbon supplying unit(130), a sulfur precursor and catalytic metal precursor supply unit(140), a nanotube collection unit(150) and an injection port which can be cooled(160), wherein the reaction tube(110) is vertically installed, the injection port(160) is formed at the upper part of the reaction tube(110), a buffer gas is supplied between the injection port(160) and the reaction tube(110) so as to prevent a counterflow to the upper side of a decomposed material in the gas state, and the injection port(160) is connected to the hydrocarbon supplying unit(130) and the sulfur and catalytic precursor supply unit(140), wherein the liquid phase hydrocarbon is selected from xylene, benzene and cyclohexanone, hydrofuran, the gas phase hydrocarbon is selected from acetylene, ethylene, propylene, methane, ethane, propane, butane and LPG, the sulfur precursor is selected from hydro sulfide gas and liquid phase thiophene, and a precursor comprising a catalytic metal is selected from ferrocene, cobaltocene, nickelocene, iron pentacarbonyl and iron, nickel, cobalt-phthalocyanin.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

( 19) 대한민국특허청(KR)  
( 12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. <sup>7</sup>  
C01B 31/02

(11) 공개번호 특2002- 0025101  
(43) 공개일자 2002년04월03일

(21) 출원번호 10- 2002- 0001392  
(22) 출원일자 2002년01월10일

(71) 출원인 (주) 나노텍  
충청남도 천안시 안서동 115번지 천안대학교 창업보육센터 318호

(72) 발명자 이택수  
충청남도 천안시 안서동 115번지 천안대 창업센터 318호

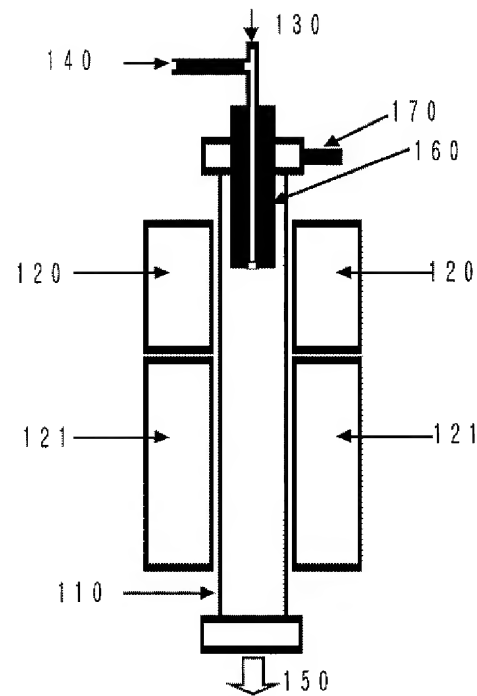
심사청구 : 있음

(54) 열분해를 이용한 탄소나노튜브의 대량 합성법

요약

본 발명은 액상 또는 기상의 탄화수소를 전이금속 전구체와 함께 고온의 수직 반응로 안으로 공급하여, 탄화수소를 분해시켜 기상상태에서 나노튜브를 합성하는 방법이다. 본 발명에 의한 방법은 연속적인 탄화수소 및 전이금속의 공급이 가능하기 때문에 탄소나노튜브의 대량생산이 가능하다. 그리고 액상 또는 기상의 황전구체를 첨가하는 양에 따라 다층 탄소나노튜브와 단층 탄소나노튜브를 만들 수 있다.

대표도



색인어

탄소나노튜브, 펄스식 주입, 수직 반응로.

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의한 탄소나노튜브 합성 장비의 개념도.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 액상 및 기상 탄화 수소를 분해하여 탄소나노튜브 합성하는 방법에 관한 것이다. 탄소 나노튜브는 직경이 수nm 내지 수십nm이고 길이가 수십 $\mu$ m 내지 수백 $\mu$ m로 구조의 비등방성이 크며, 단층(single wall), 다층(multi wall) 또는 다발(rope) 형태의 다양한 구조의 형상을 가진다. 이러한 탄소 나노튜브는 감긴 형태에 따라 도체 또는 반도체의 성질을 띠며, 직경에 따라 에너지 갭(energy gap)이 달라지고 준 일차원적 구조를 가지고 있어 독특한 양자 효과를 나타낸다. 또한, 탄소 나노튜브는 역학적으로 견고하고(강철의 100배정도), 화학적 안정성이 뛰어나며 열전도도가 높고 속

이 비어 있는 특성을 가진다. 이와 같이 탄소 나노튜브는 상기한 특성을 나타낼 수 있어, 미시 및 거시적인 측면에서 다양한 응용이 예상되는 새로운 기능성 재료로 각광받고 있다. 이러한 탄소 나노튜브를 전자파 차폐, 전기 화학적 저장 장치(예를 들어, 2차 전지, 연료 전지 또는 슈퍼 커패시터 (super capacitor))의 전극 극판, 전계 방출 디스플레이 (Field Emission Display), 전자 증폭기 또는 가스 센서(sensor) 등에 적용하고자하는 시도 또는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그런데, 이러한 탄소 나노튜브의 응용 기술이 실용화되기 위해서는 고순도의 탄소나노튜브를 대량으로 합성하여야 한다. 현재, 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로, 레이저를 이용하는 방법과 열 및 화학 기상 증착법, 플라즈마 화학 기상 증착법 등이 있으나, 이들은 순도는 높으나 대량으로 만들어내지 못하고 있다. 그리고 기존의 열분해법은 주로 수평로를 이용하여, 연속적인 나노튜브의 생산이 어려웠다. 이런 점이 탄소나노튜브의 상업성을 제한하는 요인이다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 고온의 수직로에 액상 또는 기상의 탄화수소와 증기화한 액상 또는 고상의 전이금속 전구체 공급하여, 탄소나노튜브를 연속적으로 생산하는데 있다. 또한 액상 또는 기상의 황전구체를 공급함으로써 고순도의 다층 및 단층 나노튜브를 합성하는데 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기의 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 관점은, 탄화수소를 전이금속 전구체와 함께 고온의 수직 반응로 안으로 공급하여, 탄화수소를 분해시켜 기상 상태에서 나노튜브를 합성법과 합성된 나노튜브가 가스 흐름 및 중력에 의해 자동으로 아래쪽으로 이동, 수거되는 방법이다. 이를 위해 액상 또는 기상의 탄화수소를 전이금속 전구체와 함께 고온의 수직 반응로 안으로 공급하기 위한 장치와, 공급된 물질을 분해시켜 기상상태에서 나노튜브를 합성하기 위한 수직의 반응로, 합성된 나노튜브를 모으는 수거장치를 포함한다.

도 1은 본 발명에 의한 탄소나노튜브의 합성 장치의 일 실시예가 도시되어 있다.

본 발명에 의한 탄소나노튜브 대량 합성 장치(200)는 반응관 (110), 가열 장치(120, 121), 액체 및 기체의 탄화수소 공급장치(130), 황 전구체 및 촉매 금속 전구체 공급장치(140), 나노튜브 수거장치(150), 냉각할 수 있는 주입구(160)로 구성된다. 반응관(110)은 수직으로 놓여져 있으며, 위쪽에 주입구(160)가 놓이며, 분해된 가스 상태의 물질의 위쪽으로의 역류를 막기 위해, buffer 가스를 주입구와 반응로 사이로 공급해준다. 그리고, 주입구는 탄화수소 공급장치(130), 황 및 촉매 전구체 공급장치(140)와 연결되어 있다.

본 발명에 사용되는 액체의 탄화수소로는 자이렌(xylene), 벤젠(benzene), 사이클로헥산(cyclohexane), 하이드로퓨란(hydrofuran) 등이며, 기상의 탄화수소로는 아세틸렌(acetylene), 에틸렌(etylene), 프로필렌(propylene), 메탄(methane), 에탄(ethane), 프로판(propane) 부탄(buthane) 및 LPG 등이 있으며, 황 전구체로는 황화 수소(hydrogen sulfide) 가스와 액상의 치오펜(thiophene) 등이 있으며, 촉매 금속을 포함하는 전구체로는 페로신(ferrocene), 코발트신(cobaltocene), 니켈로신(nickellocene), 아이언 펜타카르보닐(iron pentacarbonyl), 및 프탈라시안류(iron, nickel, cobalt- phthalocian) 등이 있다.

#### 발명의 효과

본 발명의 탄소나노튜브 합성장치는 탄화수소 및 촉매금속의 연속적인 공급과 합성된 나노튜브의 연속적인 수거도 또한 가능하여 탄소 나노튜브의 대량생산에 효과적이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

본 발명에서 합성된 나노튜브가 반응기 밖으로 원활하게 나오기 위해 수직으로 반응기를 설치하고 그 위에 주입구를 놓은 것.

청구항 2.

본 발명에서 주입구를 첫번째 반응로 가운데까지 오게 하고, 주입구에 냉각수를 흐르게 하여 주입구 온도를 낮춘 것.

청구항 3.

본 발명에서 주입구 부분에서의 역류를 방지하기 위해 주입구와 반응기 사이에 버퍼 가스를 흘려주는 것.

청구항 4.

본 발명에서 반응기 안으로 물질의 주입을 압력이나 시간에 따라 주기적으로 하는것.

도면

